

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-511193

第2部門第1区分

(43) 公表日 平成6年(1994)12月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
B 0 1 J 20/28		A 7202-4G	
G 0 1 N 1/10		C 7519-2J	
30/48		G 8310-2J	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平5-506909
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)9月10日
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)4月8日
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 7 6 5 9
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 0 6 9 2 4
(87) 国際公開日	平成5年(1993)4月15日
(31) 優先権主張番号	7 7 6 , 0 9 8
(32) 優先日	1991年10月11日
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人	ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ州、セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427番、スリーエム・センター (番地の表示なし)
(72) 発明者	マーケル、クレイグ・ジー アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ州、セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427番 (番地の表示なし)
(74) 代理人	弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離および精製用の粒子充填不繊維繊維状物品

(57) 【要約】

粒子充填、多孔性、繊維状、圧縮または融着した物品は、不繊維繊維状ポリマーウェブを含有し、そのウェブは好ましくは、熱可塑性、熔融押出可能および圧力可融性のブロー微小繊維ウェブである。収着性粒子は該ウェブ内に保持されている。その粒子充填繊維状物品は少なくとも2秒のガーレイ数を有し、かつその物品は分離技術に有用である。その物品を製造する方法および使用方法もまた開示された。

## 請求の範囲

1. a) 不口凹縫状ポリマーウェブ、および
- b) 該ウェブ内に保持された収容性粒子

から成る粒子充填、多孔性、凹縫状、少なくとも圧縮または膨らした物品であって、該粒子充填凹縫状物品が少なくとも2秒のガーレイ数を有し、かつ分離技術に有用であることを特徴とする物品。

2. 該不凹縫状ウェブがポリアミド、ポリオレフィン（好ましくはポリプロピレン）、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリハロゲン化ビニルから成る群から選択される請求項1記載の物品。

3. 該収容性粒子が有機化合物またはポリマー、無機酸化物、カーボンおよび不溶性かつ、非膨脹性の収容または結合性膜で被覆した支持粒子から成る群から選択される請求項1または2記載の物品。

4. 該無機酸化物がシリカ、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される請求項3記載の物品。

5. 該収容性膜がポリブタジエンであり、または、該共有結合した被覆がシアノ、オクチルおよびオクタデシル基から成る群から選択される請求項3記載の物品。

6. 該ポリマーが5~100wt%の範囲で含まれ、および該粒子が0~95wt%の範囲で含まれ、かつ該物品が要すれば更に20wt%以上の特性改質剤として疎水性または親水性の少なくとも一方を増大し、pHを所し、加工を容易にし、そして着色する請求項1~5記載の物品。

7. 該収容性粒子がイオン交換またはキレート化粒子であり、または、該収容性粒子がキラル官能基または限和性官能基を有する請求項1~6記載の物品。

8. 該物品が固体相抽出媒体またはクロマトグラフィー媒体である請求項1~7記載の物品。

9. それぞれのディスクが固体相抽出媒体であり、および該ディスクの少なくとも1つが請求項1~8記載の物品である、2つまたはそれ以上のディスクのスタック。

## 説明書

## 分離および精製用の粒子充填不凹縫状物品

## 産口上の利用分野

本発明は、凹縫状ポリマーウェブおよび該ウェブ内に保持される収容性粒子を含有する分離技術に有用な粒子充填凹縫状物品に関する。

## 従来の技術

メルトブローポリマー凹縫の布は、周知のものであり、微粒子を空気や食用油から分離したり、油-水混合物、例えば原油水噴出物(spill)からオイルベースの材料を分離するために用いられ、そのことは当業者に公知である（米国特許第3,754,527号、同4,011,067号および同4,604,203号参照）。不凹ウェブはまたメルトブローポリマー凹縫（英国特許第2,113,731号参照）とも、ブロー製小凹縫（米国特許第3,971,373号参照）とも言われる。

不凹ウェブは上述に用いられており、例えば米国特許第3,338,992号、同3,509,009号および同3,528,129号に示されている。その米国特許第3,509,009号は活性炭をフィラメントに付着することを開示している。空気を含むウェブの製法が米国特許第3,991,526号に開示されている。

米国特許第5,029,889号および同4,933,229号は液体を入れるビン用の収容性包装材料を開示している。その材料はメルトブロー圧縮ポリオレフィンであった。

収容粒子を不凹ウェブ（時にはブロー製小凹縫とも言われる）に充填することは当業者に公知であり、英国特許第2,113,731号、米国特許第3,971,373号、同4,433,024号、同4,469,734号、同4,797,318号および同4,857,943号に開示されている。用途としては、粒子および気体の異物を除去する呼吸マスク、保護衣、液体を保持する物品および油用ファイバーが挙げられる。

欧州特許出願（第0 080 382号）には、凹縫がまだ粘着性をもつ間に凹縫と接触させることによる機械的絡み合いによって、粒子を保持する方法が開示されている。「得られた凹縫ウェブ内の粒子は、たとえワイパーとして用いられた時にその凹縫が引き回し、または引き裂かれたとしても強く固定されている。」このことはこの文献中に次のように説明されている：「超微収容材料粒子は、それぞれの

10. 以下のa)~d)の段階から成る請求項1~8記載の物品を製造するプロセス：

- a) ブロー製小凹縫ポリマーウェブを与える段階；
- b) ウェブの縫合口に対して0~95wt%の収容性粒子をウェブに導入する段階；
- c) 圧口または膨らした粒子充填物品を得るため、粒子充填ウェブの少なくとも一部分を圧縮または膨ら（温度20~220℃、圧力0~620kPaで）の少なくとも一方を行う段階；および
- d) 少なくとも2秒のガーレイ数を有する複合物品を得るために該物品を冷却する段階。

11. 以下の段階から成る液体から分析試料を分離する方法：

- 少なくとも1つの分析試料を含む液体に、少なくとも1つの請求項1~9記載の物品を通過させる段階；および
- 得られる溶融液、抽出液および分析試料を含有する抽出媒体の内の少なくとも1つから該分析試料を回収する段階。

12. 以下のa)~b)の段階から成るプロセス：

- a) 請求項9記載の粒子充填不凹縫状ポリマー物品のスタックを与える段階；
- b) 少なくとも2秒のガーレイ時間を有する複合物品を得るために該物品のスタックをプレスおよび加熱の少なくとも一方を行い、それから冷却する段階。

最も小凹縫の直径に比較して大きな直径を有し、その凹縫網目に閉じ込められる傾向にある。従って、超微収容粒子をその場所に保持するために凹縫の表面粘着性はほとんど必要ない。

米国特許第4,429,001号には、絡み合ったメルトブロー凹縫の縫合ウェブおよびウェブ中に均一に分散しかつ物理的に保持された固体状収容性超微収容ポリマー材料のブローから成る収容シート製品を開示する。この製品中の粒子は液体吸収時に膨らみ、粒子の膨らみにつれてウェブが膨張する。その製品は多量の液体を急速に吸収し保持する。

既知の不凹ウェブの多くは欠点を有し、それらの中には粒子充填容量が乏しいかまたは低いものがある。ある場合には、ウェブ内に物理的に固定されるために粒子は例えば、100μm以上と大きくなければならぬが、形成されたウェブがしばしば低い物理特性、例えば強度不足を有する。

米国特許第4,684,570号は防水性収容材料を得るための共役凹縫の溶融結合を開示しており、その材料内では共役凹縫の芯材は初期の凹縫状一体性を維持している。その収容材料は、微生物および液体に対して不透過性の使い捨て吸収ドレープとして有用である。

その凹縫と膨らしている収容粒子を含有するメルトブローポリマー凹縫の強度を増大するために、英国特許第2,113,731号は加熱カレンダー加工または加熱した結合プリントロールを用いたエンボッシングを教示する。

凹縫表面粒子が分離工程、例えば抽出およびクロマトグラフィーに有用であることは既知のことである。例えばナイロン、アルミナ、ジルコニアおよびシリカの如き粒子のカラムは、選択的な収容により、混合物の分離および分析手段を与えることができる。そのプロセスは、相互に不混和な移動相および固定相間の混合物の成分の分配比の違いを特徴としている。得られた混合物の分離した成分はさらに試験され得る。

その中に収容剤粒子を含むフィブリル化ポリテトラフルオロエチレンマトリックスを含有するクロマトグラフィー用物品は例えば、米国特許第4,460,642号、同4,810,381号、同4,906,378号、同4,971,736号、同4,971,697号および同5,071,

610号に開示されている。

#### 発明の要旨

- a) 不飽和炭状ポリマーウェブ、および  
b) そのウェブ内に保持された収引剤粒子

から成る粒子充填、多孔性、粒状、少なくとも圧縮または融収した物品であって、その粒子充填粒状物品が少なくとも2秒間のガーレイ時間 (Gurley time) を有し、かつ分離技術に有用であることを特徴とする物品を与える。

好ましくは、収引剤粒子は非圧縮性である。

多孔性で液体流れが通過できる本発明の物品は、圧縮したまたは溶融した不飽和炭状ウェブを含有し、それはポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタンおよびポリハロゲン化ビニルから成る群から選択されることが望ましい。好ましくは、ポリハロゲン化ビニルは75wt%以下のフッ素を含有し、より好ましくは、65wt%以下のフッ素を含有する。その物品は、分離技術、特に抽出、析出、または水、排水および空気を含む液体からの可溶性または不溶性の有機または無機材料の除去に有用である。そのウェブは、熱可塑性の、溶融押出した、圧縮した (例えば、カレンダー加工した、機械的にプレスした等) または融収した粒状ウェブを含有することができ、または空気を含む、不飽和、機械的にプレスした炭状ウェブであり得る。

その他の態様として、本発明は分離技術に用いる新規な積重ねた (stacked) 物品を与える。

さらに別の態様として、本発明は以下のa)、b)、c) および d) の工程から成る本発明の物品を製造する製造プロセスを与える：

- a) ブロー成小粒状ポリマーウェブを与える工程、  
b) そのウェブの総重量に対して0~95wt%、好ましくは5~95wt%、より好ましくは50~95wt%、最も好ましくは80~90wt%の収引剤粒子をウェブに組み入る工程、  
c) そのウェブの一部、好ましくは全部を、20~220℃、好ましくは40~150℃、より好ましくは75~125℃の温度で、0~620kPa (0~90psi)、好ましくは200~550

(6) 製造における節約が無溶剤、段階製造法および低価格出発材料の使用により達成できる；

(7) 製造において溶剤ベースの方法を減ずることは、環境面では望ましい。

本明細書中において：

「ハロゲン化物 (halide)」はフッ素化合物、塩化物、臭素化合物およびヨウ素化合物を意味する；

「極性 (polar)」は親水性および水溶性の少なくとも一方を意味する；

「マトリックス (matrix)」または「ウェブ (web)」は繊維、好ましくは微小繊維の開放した構造の組み合った塊を意味する；

「疎水性粒子 (hydrophobic particle)」は低表面極性の、即ち0.1~0.5の範囲の表面極性を有する粒子を意味する；

「親水性 (hydrophilic)」は高表面極性 (即ち0.5以上) を有する水潤湿性を意味する。

「セラミック (ceramic)」は加熱によって固結する非金属の無機材料を意味する；

「直接システム (direct phase system)」はより極性の弱い移動相を有する、より極性の強い固定相を意味する；

「逆相システム (reverse phase system)」はより極性の強い移動相を有する、より極性の弱い固定相を意味する；

「非膨潤性粒子 (non-swellable particulate)」は0.5以下、好ましくは0.1以下、最も好ましくは0.01以下の体積変化を有する粒子を意味し、ここで体積変化  $= (V_s - V_0) / V_0$  であり、 $V_s$  は膨潤時の粒子体積および  $V_0$  は乾固状態の粒子体積を示す；

「粒子 (particles)」または「粒子 (particulate)」は、後で定義する粒子に加えて、直径1~2000 $\mu$ m、直径に対する長さの比が20~1の収引性粒体を意味する；

「自己支持性 (self-support)」はその物品には配製のバックアップ支持体が必要ないことを意味する；および

「粒子 (particles)」または「粒子 (particulate)」は、直径1~200 $\mu$ mの形成品

は、その周囲の圧力で、圧縮および融収の内の少なくとも一方を行うことにより、少なくとも2秒間の、好ましくは少なくとも4秒間で約100秒以下のガーレイ時間を有する物品を得る工程、および  
d) 得られたウェブを冷却する工程。

その他の態様として、本発明は試料を含む液体を本発明のシート状物品を通過させ、次いで溶出液、流出液および収引した試料を含む物品の内の少なくとも1つを回収することから成る液体から有価または無価試料を回収するための固体相抽出法を提供する。

さらなる態様として、本発明の粒子を含む固体相抽出媒体のスタック (stack) (好ましくはシート状材料、より好ましくはディスク状) を使用するある方法を開示しており、その中では粒子は1つの組成または組成物の混合物である。その方法は試料を含む液体を本発明の方法に従う、2~10枚またはそれ以上のディスクを通過させ、次いで、溶出液、流出液および収引した試料を含む物品の内の少なくとも1つを回収することから成る。

抽出シートとして本発明の媒体を使用することは、以下のように実質的な有用性を示す：

- (1) ガンマ線および電子線 (e-ビーム) を含む高エネルギー放射線はフィブリル化したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ウェブに対してより破壊的でない；
- (2) ウェブがPTFEウェブより高い引張強度を有し (少なくとも50%、好ましくは少なくとも100%高い)、PTFEウェブより優れた引張抵抗を有する；
- (3) ポリマー-炭酸塩複合物品の親水性および親水性の側鎖を液体によって物品の浸潤を促進するように選択されることができ；
- (4) 容積、回収率およびその極性によって化合物を識別する能力を増大する方法として、同一組成および異なる組成の両者の積重ねシートの有用な用途が存在する；
- (5) 1枚のディスクは、均なった粒子の混合物および/または均なったポリマーウェブの混合物を有することができ、そのディスクは粒子および/またはウェブの両者の有用性のいくつかを有する；

を意味する；これには、均で定値したように収引性粒子、例えば粒体、ビーズまたは粉末に加えて、直径に対する長さの比が20~1の繊維を含む；

「収引性 (sorbent)」または「収引性 (sorbptive)」または「収引 (sorption)」は吸収または吸着のどちらかによって、吸収および保持する能力をもつことを意味する；

「特性改質剤 (property modifier)」は、収引性抽出プロセスに関与せず、複合物品の親水性のような物性を変化させるように働く補助粒子を意味する；

「融収 (fusing)」は、液体を通過させるに充分な極性を保持している間に部分的な熱融結を促進するために予備融結状態に置けることを意味する；

「圧縮 (compressing)」は、その気孔容積を減少させることによって物品の厚さを減少することを意味する；および

「ガーレイ時間 (Gurley time)」は、空気50ccが、124mm (4.88in.) 水圧で約645mm<sup>2</sup> (1in<sup>2</sup>) の円形膜断面を有するウェブ試料を通過するのに少なくとも2秒間を有するデンソメーター数 (即ち流れ通過時間 (flow-through time)) を意味する。バラツキのない測定のために約23~24℃ (74~75°F) の温度および50%の相對湿度が保持されている。その「ガーレイ」デンソメーターまたは流れ通過時間は、商品名「4110型」デンソメーター (ニューヨーク州トロイ (Troy) のF. & L. E. ガーレイ (Gurley) による) で市販されているタイプのデンソメーターを用いて測定するものとする。またその極性はガーレイ-テレダイン (Gurley-Teledyne) 感度計 (カタログ番号4134/4135) を用いて校正および動作する。「ガーレイ」デンソメーター時間は、ジョージア州アトランタのバルブおよび低圧技術協会 (BPTA) の空気抵抗を測定する標準試験と同様の方法、TAPPI公式試験方法 (Official Test Method) T 460-83 (この記号をここに記入) で測定された。ガーレイ時間は粒子充填ウェブの気孔容積と逆比例の関係にある。

ガーレイ時間は粒子充填ウェブの平均孔径とも逆比例の関係にある。本発明は、収引性粒子が分散している多孔性ポリマー物品をプレスまたは融収することによって、微小のガスティング効果を示す改質された製品が得られることを示す。またその製品は水または油のような液体から初成物質または汚染物質の定量的単に

有用である。

本発明により示されたことで、従来の技術によっては提供されなかったものは、高収効率を有するクロマトグラフィーグレードの粒子を含有する圧縮または融けられた粒子充填不図ウェブ（好ましくはブロー微小繊維）を含むプロセスおよび固体相抽出用物品である。その物品は、制御された多孔度を有し、一般に分離技術の分野で有用で、特に溶解、精製、水溶性有機または無機材料を、水、排水、油および空気や生物学的液体のような他の液体からの除去に有用である。本発明の好ましい態様の詳細な説明

1つの態様として、本発明の繊維状物品は微小繊維を含有する。その微小繊維はそこに分散した収容性粒子を有する熱可塑性の、ノルトブローした、および、プレスおよび融けのどちらか一方を行った、不図ポリマー材料を提供する。好ましいブロー微小繊維ウェブはポリプロピレンであり、それは以下に記載したようにして調製される。微小繊維ウェブは10 $\mu$ m以下の平均繊維直径を有することができる。

その他の態様として、大きな直径の繊維（即ち、平均で10〜100 $\mu$ m）を含有するウェブを本発明を實踐するために使用してもよい。そのウェブは微小繊維物品より大きな直径を有する物品を与える。その不図ウェブは、当業者に既知の方法によって製造されることができ、不図ウェブとなることができる。（例えば、米国特許第3,338,992号、同3,509,009号および同3,528,129号参照。）不図ウェブは例えば、アモコ社（AMOCO Inc.）から市販されている。加えて、ステープルファイバー（staple fibers）から製造された不図ウェブは当業者に既知のカード（carding）またはエアレード（air-laid）装置（例えば、ニューヨーク州イーストロチェスター（East Rochester）のキュラト社（Curlator Corp.）製Rando-Febber™, 1285型）によって形成できる。不図ウェブまたはエアレードウェブは粒子充填および後述のものと同様の湿度および圧力下でプレスされることができ、そこではノルトブローウェブが孔の結合を行うことができ、そしてある場合には粒子が不透性となることができ、別の形態として、2成分繊維、例えばポリエステル芯を置入ポリエチレン鞘の使用することがある。そこでは、より低融点のポリ

媒体または成分と、相互に作用する（例えば、化学的または物理的に反応したり、物理的に接触または改質したり、改質されたりする）ことができる。混合物中またはその物品の異なる層中のどちらにも、1層以上の粒子が混合した状態または物品の異なる層に配合する状態で本発明のある種の物品に使用される。粒子を透過または精製のために使用する空気ろ過装置は、本発明のシート製品の1つの実用例を構成する。透過またはろ過装置の用途での典型的な粒子は活性炭、アルミナ、炭酸水素ナトリウムおよび固粒子（それらは収容、化学反応およびアルガム化によって液体からある成分を除去することができる）；または、ホプカライト（hopcalite）のような粒子状繊維（それらは危険性ガスを無害な形に転化することを促進し、危険性成分を除去する）を含有する。

粒子状材料は球状、規則的形狀または不規則的形狀であってもよい。本発明中で有用であることが明らかとなった粒子状材料は5〜約600 $\mu$ mまたはそれ以上、好ましくは40〜200 $\mu$ mの範囲の見掛け寸法を有する。いくつかの場合、広い範囲にある2種またはそれ以上の粒子サイズ範囲の粒子状材料を使用することが有利であることが明らかとなった。

いくつかの場合、より小さな粒子に比較してより大きな粒子は、その混合物品のウェブ内への粒子の保持または固定（entrapment）がよりよく行われる。

本発明の好ましい製品では、固体粒子を繊維状物品の合計固体含有量の少なくとも約20wt%、より好ましくは少なくとも約50wt%、最も好ましくは少なくとも約95wt%含有する。

本発明内で有用な収容性粒子状材料（1種の材料または材料の併用であることができる）は有機液体または水性液体中で非溶解性または膨潤性、かつ、実質上水または液体中で不溶性である。1.0g以下の粒子を100gの水または有機液体または溶媒中に溶解させ、粒子を20℃で混合する。収容性粒子状材料は以下のものであることができる：

1)カーボンまたはポリマーまたはコポリマーであってよい有機化合物で、好ましくはステレン/ジビニルベンゼン(90/10〜99/1)のコポリマーおよびそれらの誘導体、ポリメタクリレートエステルまたは誘導したアズラクトン（azlactone）ポリ

エチレンが溶融し、そして粒子の活動を損なうことなく繊維および粒子を接合する。

好ましくは微小繊維物品であり、その密度増加および間隙の多孔度減少のために圧縮された本発明の粒子充填繊維状物品は、30〜70vol%、好ましくは40〜60vol%の範囲の繊維および粒子、および70〜30vol%、好ましくは60〜40vol%の空気を含有する。一般に、プレスしたシート状物品は少なくとも20%、好ましくは40%、より好ましくは50%、最も好ましくは75%、プレスしない物品に比較して密度が減少する。

繊維状物品のガーレイ時間は少なくとも2秒間、好ましくは4〜230秒の範囲である。これに対して、ポリプロピレン繊維状カーボン充填の粉塵およびミスト用マスク3M 9913™（ミネソタ州セントポールの3M社）は0.2秒以下のガーレイ数を有する。

本発明の物品の微小繊維は、0〜10 $\mu$ m、好ましくは2〜10 $\mu$ m、より好ましくは3〜5 $\mu$ mの範囲の平均繊維直径を有してもよい。その物品は0.1〜10 $\mu$ m、好ましくは0.5〜5 $\mu$ mの範囲の平均孔径を有する気孔を含有する。

繊維直径が微小繊維より大きい本発明の繊維状物品は10〜100 $\mu$ m、好ましくは10〜50 $\mu$ mの範囲の平均繊維直径を有してもよい。平均孔径は5.0〜50 $\mu$ mの範囲であってもよい。

ブロー繊維状ウェブは繊維の極端な絡み合いによって特徴付けられ、それによって、物品に凝集性および強度が与えられ、ウェブに粒子状材料を含有および保持させる。その繊維は不連続であると報告されているが、ブロー繊維のアスペクト比（直径に対する長さの比）は銅線大に近づく。その繊維は、一般に繊維の端から1つの完全な繊維を除去することが不可能なほど、また最初から最後まで1つの繊維の痕跡をたどることが不可能なほど充分に長く、絡み合っている。本発明は空気流中に分散されるどのような種類の固体粒子を巻き込むにも有用である（ここで使用される「固体(solid)」粒子は少なくとも外殻が、液体または気体と区別して、固体である粒子を言う）。粒子の広い多様性により3次元マトリックス配位内に実用性をもつことを可能とし、その場合その粒子が、粒子が通過す

マーマまたはコポリマーの誘導体、それは米国特許第4,871,824号、1989年4月10日出願のU.S.S.N. 07/335,835に開示されており、この記載をここに加入する；

2)有機物で被覆した無機酸化物、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア（米国特許第5,015,373号参照）、および有機物（例えばポリブタジエンまたはC<sub>6</sub>またはC<sub>10</sub>ヒドロカルビル）と収容または結合する他のセラミック、となることができる粒子（好ましい有機物被覆した無機粒子は、オクタデシルと共有結合したシリカである）；または

3)結合していない被覆していない無機物であってよい、好ましい粒子状材料は、シリカ、アルミナおよびジルコニアであり、シリカを使用することが特に好ましい。それは、その表面の種々の疎水性および半疎水性被覆との結合が容易であること、およびそれらが市販されているからである。

シリカはアルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Co.）（ワイオミング州・ミルウォーキー）から市販されている。ジルコニアはZ. 技術社（Z. Tech Corporation）（ニューハンプシャー州ボウ（Bow））から市販されている。他の無機酸化物はアルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Co.）から市販されている。

本発明の目的に対する他の適した粒子は、不溶性、非圧縮収容性材料で被覆され得るいかなる粒子、または不溶性、非圧縮収容性材料の被覆を与えるように誘導され得る表面（外面および/または内面）を含む。これら被覆の繊維は、特定の官能性および物理的特性を付与して化学的分離および反応を行うことである。これらには界面をベースとした分離、例えば収容、イオン交換、キレート化、立体排除、キラル化、親和力等を含む。その被覆に好ましい支持体は無機酸化物粒子、最も好ましくはシリカ粒子が挙げられる。不溶性、非圧縮収容性被覆は一般に単分子口〜約300 $\mu$ mの範囲の厚さをもつ。そのような被覆された表面をもつ粒子は当業者に既知であり、例えばスナイダー（Snyder）およびカーランド（Kirkland）の「イントロダクション・トゥ・モダン・リキッド・クロマトグラフィー（Introduction to Modern Liquid Chromatography）」2版、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社（John Wiley & Sons, Inc.）（1978）およびH. フィッゲ（Figgie）等の「ジャーナル・オブ・クロマトグラフィー（Journal of Chromatography）」351（1986）393

ー408を参照、および改質したシリカ粒子、シアノ、シクロヘキシル、 $C_6$ (オクチル)および $C_{12}$ (オクタデシル)基を含む有機官能基と共有結合したシリカ粒子を含む。その被膜はポリマーの現場開口によって機械的に塗布されることができ、または、その被膜はその粒子表面に共有結合した官能基であることができる。多くの被覆された粒子が市販されている(例えば、イリノイ州ディアフィールド(Deerfield)のオールテック社(Alltech)製の $C_{18}$ 結合相シリカ)。

前記の通り、シリカのような無機粒子に塗布されることができ、不溶性、非膨潤性ポリマー(例えば、架橋性シリコン、ポリブタジエン等)の薄い機械的被膜、または、共有結合した有機官能基のどちらかとなることができる。前者には、例えば分子鎖長の異なる(例えば、 $C_8$ 、 $C_8$ 、 $C_{12}$ および $C_{18}$ )脂肪酸および脂肪酸芳香族基(アミン、ニトリル、水酸基、キラルおよびその被膜の酸性を定める他の官能基)を含む。この場合、シリカまたは他の支持体粒子は主に有機被膜のキャリアーとして働き、そして粒子は非膨潤性となる。その被膜の化学組成物を定めることにより、分子分離および極性の選択性が与えられる。

不織ウェブ粒子技術はフロッサーまたは透過法に有用であり、その方法において、本発明の複合物品は高分解カラムクロマトグラフィーによる選択分析用のある材料の予知分離および分離に使用される。当業者は既知の方法では、溶媒および試料流れはシート面に対して90°の角度で導入される。これは通常の配置であり、そして分離経路長はそのシートの厚みと等しい。その分離経路長は、別の層(好ましくは2-10)を収容することによって増加し得る。またその層は、カレンダー加工操作により特定の厚さに制限されるので、同一のまたは異なる組成物であるがそれぞれの層は互いに結合していない。この方法は1段または多段の取り分け分離に効果的である。この方法は望ましい化学的および物理的反応を行う反応性粒子を使用するのに有用である。その物品は、より均一したおよび均一な形で回収される事ができる反応性粒子と関係のあるものの成分と強く収容する。イオン交換、キレート化、酸化/還元反応、立体排除、触媒作用に粒子を選ぶことによって、反応性膜も形成する事ができる。

本発明の複合クロマトグラフィー用物品はいかなる望ましいサイズおよび形状

のよい収容性粒子から成るときに特に有用である。ここで使用される収容性粒子は、少なくとも一時的にそのウェブを通過する試料を収容するに十分な表面積を有する。ある態様として、その粒子は試料を収容および結合するが、他の態様では、その粒子は一時的にだけ、即ち試料中での化学反応に影響を与えるだけ長く試料に収容する。蒸気収容性粒子は収容試料が蒸気である場合にそのような作用を示す。

好適な蒸気収容性粒子の例として、アルミナ、ホブカライトおよび多孔性ポリマー収容剤が挙げられる。好ましい蒸気収容性粒子としては活性炭粒子がある。化学試薬、例えば炭酸カルシウムまたは触媒(酵素剤を含む)を蒸気収容性粒子と共に含有させて収容蒸気を化学的に変換または分解してもよい。

本発明の複合フィルムの異なる改良または改質のために、総粒子および主な粒子材料の20wt%までの補助剤をその粒子混合物に必要に応じて加えてもよい。例えば、改質剤粒子はクロマトグラフィー用不溶性材料を含有することができ、その材料としては例えば特性改質剤および加工助剤として働く低表面積ガラスビーズがある。活性粒子のレベルを定めること、または、疎水性または親水性を増すことは望ましいことである。白色粒子または蛍光粒子は少量(好ましくは、粒子の10wt%以下)加えることができ、分離されるべき試料成分を可視とするのを助成する。

その成分バンドのpHまたは酸価を示す化学的に活性な粒子は診断の用途に対して有用であることができる。

本発明の物品は3段階で調査することを検討されることができる。

第1段階として、米国特許第3,971,373号に記載するように、溶融メルトブローポリマー繊維の流れを形成するような方法で溶融ポリマー材料を押出すことを包含する(米国特許の方法をここに挿入する)。

第2の段階であるが最も好ましい段階として、米国特許第3,971,373号の方法(この方法の記載をここに挿入する)に開示されたように、粒子を微小繊維を通過する流れ内に供給し、これら繊維と混合した状態になることにより、絡み合ったメルトブロー有機ポリマー微小繊維のウェブとその中に均一分散し絡み合いによ

をもつことができる。好ましくは、その物品はシート状であることができ、例えば、ディスクまたはストリップの形状であってもよい。ポリマーの現場開口または粒子表面で官能分子と共有結合することによって得られた非常に薄い(単分子層)材料またはより厚い材料を用いて、非膨潤性粒子を被覆することにより、クロマトグラフィーの分離能および分離効率の両者の最適化が可能となる。

本発明は、固体層抽出(SPE)ディスク/シート複合材料としても既知の液-固抽出媒体の発見、および、ある汚染物質のような有機および無機化合物を、有機物および水性液および気体から除去するのに効果的である方法、を開示している。固体層抽出は、被覆していない固体粒子(例えば固体ポリマー材料、シリカ、アルミナ、ジルコニアおよびそれに類似するもの)および、不溶性ポリマー相または共有結合した有機相を使用して被覆したこれらの粒子のいくつかが使用されて、分離を目的として液体または気体から、有機および無機化合物を好ましく収容する。この方に記載された代表的化合物は、フトレート類、染料類、アミン類およびニトレート類であり、それらは水に関する環境汚染物質となり得る。これらの化合物のいくつかは液-液抽出(LLE)によって普通に水から抽出される。この方法はEPA法(EPA Method)507, 508等に従って行われる(オハイオ州シンシナティのエンバイアロンメンタル・モニタリング・システムズ・ラボラトリー(Environmental Monitoring Systems Laboratory)、オフィス・オブ・リサーチ・アンド・デベロップメント(Office of Research and Development)、U.S.エンバイアロンメンタル・プロテクション・エージェンシー(U.S. Environmental Protection Agency)の刊行物、「メソッド・フォー・ザ・デターミネーション・オブ・オーガニック・コンパウンズ・イン・ドリンキング・ウォーター(Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water)」、EPA-600/4-88/038、1988年12月を参照)。LLE法を、SPE材料および方法に置き換えて、抽出溶媒の使用量、抽出時間および環境的危険を減少させることは非常に望ましい。

本発明の複合物品は、実質的に時間およびコストを節約する簡便な方法がないことを克服する手段としてカラム粒子および膜技術の両方から方法を与える。

本発明は蒸気および液体から有機および無機材料を収容するための非常に効率

で物理的に保持された粒子の3次元アレイとから成る自己支持型持久性のある可溶性多孔性物品を与える。

1つの態様として、微小繊維粒子充填ウェブを含有する25.4cm(10in.)径の微小繊維マトリックスをウェンテ、バンハ(Wente, Van A.)の「スーパーファイン・サーモプラスティック・ファイバーズ(Superfine Thermoplastic Fibers)」インダストリアル・エンジニアリング・ケミストリー(Industrial Engineering Chemistry)48巻、1342-1346ページおよびウェンテ、バンハ(Wente, Van A.)等の「マニファクチャアール・オブ・スーパーファイン・オーガニック・ファイバーズ(Manufacture of Superfine Organic Fibers)」、1954年5月25日刊行のネイバル・リサーチ・ラボラトリーズ(Naval Research Laboratories)レポートNo. 4364に記載されるように製造してもよい。

特に、粒子充填微小繊維ウェブは、微小繊維流れによる粒子の機械的固定によって製造され、その場合、粒子はその繊維によって絡み合いおよび/またはその繊維と結合し得る。以下に列挙した実施例では、粒子の微小繊維流れへの送込が、粒子を1.9cm(3/4in.)の排出径のついた円筒状気流管に導入し、円筒状によって粒子を分配し、次いで粒子を粒子充填出口に詰め、粒子を微小繊維流れに混合することにより、繊維と絡み合ったまたは絡み合った状態になる。次に粒子充填微小繊維流れをウェブ形成のために口める。

気流は、10°のコーン角度(θ)の空力膨脹気流管を通過して流れる5hpの送風機によって形成される。気流管を通過する空気容積流れ速度は可変であり、60ft<sup>3</sup>/min(SCF)で操作される。その排出径は粒子を収容空気流に400g/minの速度で排出空気容積流れ速度15SCF以下を有して供給する。

微小繊維流れのポリマー原料の流れは可変であり、前述の実例1-22では16g/min以上で操作された。実施例中の微小繊維はメルトブロー微小繊維であり、それは種々の可溶性ポリマー材料から形成されてもよい。その材料は、それに限定されないが、ポリウレタン; ポリオレフィン、例えばポリプロピレンおよびポリプロピレン; ポリエステル、例えばポリエチレンテフトラート; およびポリアミド、例えばナイロン6およびナイロン66が挙げられる。その微小繊維の平均直

繊維直径は約10 $\mu$ m以下であった。

その収容性粒子はウェブ内で絡み合った状態になり、一般にダスティング(dusting) (即ち、粒子がウェブ外に落ちること) に対して耐性をもつ。特に、その物品がある高圧でプレスされ、または溶融された時、粒子はウェブに接着することができる。

粒子充填微小繊維ウェブは粗々の基本直径で収容され、ヒートシールされ、他の高可塑性不織布を用いておよび用いずに加圧圧縮され、必要に応じて他の高可塑性不織布を用いておよび用いずに音波シール(sonically sealed)されてもよい。

以下の実施例に用いる粒子は、特に記載した場合を除いて、平均直径57 $\mu$ mおよび全粒子の90%が85 $\mu$ m以下の平均直径をもつという直径分布をもつシリカ、および平均直径320 $\mu$ mおよび全粒子の90%が537 $\mu$ m以下の平均直径をもつという直径分布をもつシリカである。すべての粒子径はマイクロトラック(Microtrak)FRA™粒子分析機(ペンシルバニア州ノースウェー(North Waler)のリーズ・アンド・ノースラップ(Leeds and Northrup))によって測定し、それは平均粒子直径を基準とした体積を与える。粒子の選択はシリカに限定されず、前記のそのプロセスの説明は10~840 $\mu$ mの平均直径を有する粒子について行った。

第3段階として、前記製品は適切な温度および圧力で、圧縮または融着され(例えば、カレンダー加工、加圧または加圧の内の少なくとも1種によって)、取り除きの簡単なシート材料を形成することができる。その材料は0.10~10.0 $\mu$ m、好ましくは0.20~6.5 $\mu$ m、最も好ましくは0.5~2.5 $\mu$ mの範囲の厚さを有する。

他の態様として、ブロー粒子充填ウェブを金型内で加熱し、自己支持型成形物品を得る。その物品は、絡み合ったメルトブロー有機ポリマー微小繊維のウェブおよびウェブ内に均一に分散および物理的に保持された粒子の3次元アレイから成り、その物品は0.2~10 $\mu$ mの範囲の平均孔径を有する。

更に他の態様として、例えば不織またはエアレイドのウェブは市販品を使用するかまたは粒子を添加する前に別々に製造する場合、粒子をウェブに敷き、そのウェブに粒子が融着するようそのウェブを加熱または操作してもよい。過剰の粒子は除去する。その製造中にウェブに直接粒子を添加することは、本発明の

範囲内にあるものとして理解される。その物品の総粒子の少なくとも20wt%、好ましくは少なくとも50wt%、より好ましくは少なくとも80wt%の粒子の充填は、本発明の目的に対して有用である。粒子充填ウェブの厚は約1mm〜2mm、10、20またはそれ以上の粒子充填ウェブの厚を成すことができる。加圧(例えば20~220℃)および加圧(例えば0~620kPa)により、1~10秒、好ましくは1~5秒の範囲の各プレス時間で多数回の厚をプレスし、それから得られたプレスした物品を20~25℃まで冷却し、少なくとも2秒、好ましくは少なくとも4秒のガーレイ時間を有する圧縮した粒子充填ウェブを得る。物品厚さは、本発明の微小繊維物品に対して前記のように与えられた範囲内となる。

本発明はフローズンまたは凍結法での液体または空気から無膜および有機基材の抽出に有用である。本発明は、環境汚染物質に対する水試料の試験のような分析スケールに用いられることができる。本発明はまた、液体または気体からの汚染物または試料の物理的除去のような大きなスケールにも用いられる。

使用後、その物品は収容剤から回収した材料を除去できる液体を使用し、回収した汚染物質をその物品から簡単に溶融する事によってリサイクルすることができる。加圧または超臨界(supercritical)液体抽出も用いられることができる。

複合物品は広く様々な分離に実用的であり、その場合粒子材料の選択によって以下のような分離の用途、即ちサイズ制御透過または立体排除; 特殊化合物の単一段階または多段階の収容-脱離分離; 化学的または生化学的反応を行う反応性粒子の非流動化; カチオンおよびアニオンのイオン交換酸化; 材料の析出; 不活性および強親水性におけるクロマトグラフィー分離および分析; 親水性逆相および直相クロマトグラフィー等に有用である。それらの工程は当業者に公知である。

本発明の目的および有用性は後述の実施例によって説明されている、しかし、これら実施例に列挙されている特定の材料および特定の直径並びに他の条件および詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。

後述の実施例1~22によってメルトブロー微小繊維シート状物品を示している。またその物品は注記したもの以外はウェンテ、バンA. (Vente, Van A.) の「スーパ

ーファイン・サーモプラスティック・ファイバース(Superfine Thersoplastic Fibers)」インダストリアル・エンジニアリング・ケミストリー(Industrial Engineering Chemistry)48巻、1342~1348ページおよびウェンテ、バンA. (Vente, Van A.) の「マニファクチュア・オブ・スーパーファイン・オーガニック・ファイバース(Manufacture of Superfine Organic Fibers)」、1954年5月25日刊行のネイバル・リサーチ・ラボラトリーズ(Naval Research Laboratories)レポートNo. 4364に記載されたようにして調製した。その微小繊維は10 $\mu$ m以下の平均繊維直径を有し、多孔性スクリーン収容剤に装束した。そのウェブは粒子充填前には40g/m<sup>2</sup>の重量を有した。メルトブロー微小繊維に粒子充填することは米国特許第3,971,373号に開示されている。他に記述しない限り、すべてのカレンダー加工は装束方向(ダウンウェブ(down-web))に行った。

#### 実施例1

ブロー微小繊維シート状物品を、Exxon型3495G™ポリプロピレン(テキサス州ベイトン(Baytown)のエクソン(Exxon)社)を使用して、前記の参考文献に記載の通常のメルトブロー装置を用いて調製した。この実施例中の粒子は体積ベースの平均直径が57 $\mu$ mのC<sub>10</sub>の結合したシリカ(メリーランド州バルチモア(Baltimore)のF.R. グレース社(F.R. Grace Company)製)であった。粒子充填微小繊維物品は充填率83.6wt%で250g/m<sup>2</sup>の重量、約0.7 $\mu$ mの厚さを有した。この粒子充填微小繊維物品をそれから132℃(270°F)で加熱カレンダー加工し、そのウェブ厚さを0.3 $\mu$ mまで減少した。その物品は38秒のガーレイ時間を有した。他の物品もつくることができ、それらは、ウェブがポリエステルまたはポリ塩化ビニルであって、他の粒子がFlorisil™酸化物粒子(Ca、ZnおよびSiの酸化物)(ニューヨーク州フィリップスバーグ(Phillipsburg)のJ.T. ベイカー(Baker)社)であってもよい。すべての実施例における通気性試験を、デンソメーター(商品番号4110 NY 58 26型、米国ニューヨーク州トロイ(Troy)のE. & L. E. ガーレイ(Gurley)社により製造)を用いて行った。ガーレイ時間および液体流量は平均孔径の一次関数である。その試験では、加圧下で50cc/sの空気が微小繊維粒子充填物品を通過する時間(秒単位)を測定した(ガーレイ時間とも呼ばれる)。この時間がより長くなると、

ウェブの通気性が低下し、直接的には空気の通過する孔径が直接的により小さくなった。所定の温度でカレンダーロールの圧力値をより高くすると、空気体積流れの時間は長くなったが、ウェブの多孔度および通気性は低下した。121℃でカレンダーロール圧力(kPa)に対する50cc/sの空気がウェブを通過する時間のグラフの傾きは16~388であった(単位はsec/(50cc/kPa))。

後述の第1表に報告したデータから、即ち約121℃(250°F)でカレンダー加工する時の微小繊維粒子充填物品の範囲に対する時間およびカレンダーロールの圧力を記載したデータから、カレンダーロールの圧力の増加に伴いガーレイ時間が増加することが明らかとなった。

第1表

カレンダーロール 圧力 (kPa)	ガーレイ時間 の範囲(sec)
0(比較)	0<t<1
138	2.2<t<54.4
276	4.4<t<107.8
413	6.6<t<161.2
550	8.8<t<214.6

前記のようにして作製した粒子充填微小繊維ウェブの4組の試料を温度21℃、38℃、93℃および121℃、圧力550kPa(80psi)、移動速度の3.6m/minで汎用の2本ロールSterlco™(ワイオミング州ミルウォーキー(Milwaukee)のスターリング社(Sterling Co., Inc.))を用いて(過渡制御カレンダーロールは長さ36cm、直径18cm)更に加熱カレンダー加工し、ウェブの厚さを約0.5 $\mu$ mに減少した。2A~3Dと分類した得られた物品を、カレンダー温度およびガーレイ時間と共に後述の第2表に示した。試料3A~3Dからカットした47cmディスクの乾燥時間と乾燥回収率データも第2表に示した。

そのディスクをEmpore™抽出ディスク(Extraction Disks)(ハーゲン(Hargen)等のアナリティカ・チミカ・アクタ(Analytica Chimica Acta)236(1999)157-164

参照)と同様の方法で評価した。即ち、そのディスクを標準47mm実験透過装置(ミリポア(Millipore)製、マサチューセッツ州ベッドフォード(Bedford)のミリポア(Millipore)社製)に置き、数mlメタノールで予備洗浄させ、数mlの水で洗浄し、メタノールを加えてからディスク表面が乾燥しないように注意しながら、0.5%メタノールを含む試薬グレードの水1リットルおよび100g/リットルのディスパーズ・レッド1(Dispersa Red 1)(アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)社)を減圧下でそのディスクを通過させた。

1リットル当たりの水がディスクを通過する流れ時間(min/リットル)を後記の第2表に示し、ガーレイ数およびカレンダー温度が正比例することを示した。

1リットルの染料添加した水を通過した後、その染料を2回の5mlメタノールを用いて、ディスクから溶離した。溶離剤を組み合わせ、分光光度計を用いた色の濃度を480nmで読み取った。この濃度は容積測定によってディスクからの100%回収により得られる濃度に同調した標準染料溶液の濃度と比較した。そのデータを後述の第2表に示した。

第2表

カレンダー温度に対する流れ時間およびガーレイ数

試料番号	流れ時間 (min/l)	ガーレイ 時間(秒)	カレンダー 温度(°C)	回収率(%) (ディス パーズ・レッド1)
3A	1.5	2	21	81
3B	1.4	4	38	98
3C	3.7	6	93	104
3D	9.7	33	121	102
3E(比較)	5.3	40	—	98
3F(比較)	—	<0.2	—	—

※ 環境分析用Eppure™ディスク、カタログ番号1214-5004

(カリフォルニア州ハーバーシティ(Harbor City)のバリアン・サンプル  
プリパレーション・プロダクツ(Varian Sample Preparation Products))

※ 商品名3F 9913 (ミネソタ州セントポール(St. Paul)の3M)のポリプロピ  
レンフェイスマスク

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率90wt%で製造し、次いで、実施例1のように132℃でカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は31秒となった。

#### 実施例6

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率87wt%で製造し、実施例1のように132℃で装置方向に2回カレンダー加工し、次いで132℃および550kPaで、汎用2本ロールSterlco温度制御カレンダー(ロール長さ36cm、直径18cm)を用いて約3.6m/minでウェブと直角方向(横方向)に2回カレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は56秒となった。

#### 実施例7

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率84wt%で製造し、実施例5のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は18秒となった。

#### 実施例8

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率84wt%で製造し、実施例1のように132℃でウェブの装置方向に1回カレンダー加工し、次いで132℃および550kPaで、汎用2本ロールSterlco温度制御カレンダー(ロール長さ36cm、直径18cm)を用いて約3.6m/minでウェブと直角方向(横方向)に1回カレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は62秒となった。

#### 実施例9

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例6記載の方法で、充填率84wt%で製造し、実施例6のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は84秒となった。

#### 実施例10

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例4記載の方法で、充填率90wt%で製造し、実施例5のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は44秒となった。

#### 実施例11

第2表のデータにより、本発明の物品は(フィブリル化ポリテトラフルオロエチレンの非圧縮粒子充填ウェブの制御された多孔度を有するより高価な技術の現状の固体相抽出膜である)Eppureディスクと同様のガーレイ時間および回収率を有することが明らかとなり、それらはポリプロピレン粒子充填フェイスマスクより非常に大きなガーレイ時間を示すことが明らかとなった。

#### 実施例2

微小繊維シート状物品を実施例1記載の方法で、ハイモント(Bleont)社(ルイジアナ州バトンルージュ(Baton Rouge))製のポリプロピレン樹脂PF442™を使用して製造した。充填した粒子はクロマトグラフィーグレードのシリカ、グレード(Grade)633であり、それは57μmの平均粒径を有し、メリーランド州バルチモア(Baltimore)のF. R. グレース・カンパニー(Grace Company)から市販されている。その粒子充填微小繊維ウェブは充填率83wt%で235g/m<sup>2</sup>の重量となり、約0.7mmの厚さとなった。次いで、この粒子充填微小繊維物品を前述のように132℃で加熱カレンダー加工し、そのウェブの厚さを0.5mmに減少した。その物品はガーレイ時間36秒となった。比引張強度(力(g)を物品の重量(g/m<sup>2</sup>)で割ったもの)はInstron™試験装置(イリノイ州パークリッジ(Park Ridge))を用いて、6%伸びで測定し23.4となった。比較として、試料3EのEppure™抽出ディスクの比引張強度は100%伸びで10.4であった。これらデータにより、PTFE物品と比較して本発明の物品の引張強度が改良されていることが明らかとなった。

#### 実施例3

粒子充填微小繊維物品を実施例2記載の方法で、充填率87wt%で製造し、前述のように132℃でカレンダー加工した。その物品はガーレイ時間56秒となった。この物品の比引張強度は、6%伸びで測定し23.4となった。

#### 実施例4

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率84wt%で製造し、前述のように121℃でカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は104秒となった。

#### 実施例5

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例8記載の方法で、充填率90wt%で製造し、実施例8のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は102秒となった。

#### 実施例12

ブロー微小繊維シート状物品を実施例1のように製造し、実施例2のように充填率73wt%で粒子充填し、分離する試料を実施例1のように21、38および93℃でカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間はそれぞれ32、77および214秒となった。

#### 実施例13

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例12記載の方法で、充填率53wt%で製造し、121℃および550kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は104秒となった。

#### 実施例14 (比較)

ブロー微小繊維ウェブを実施例1のように製造し、RPM-Cヤシ炭活性炭(30×140メッシュ)(ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh)のカルゴン・カーボン・コーポレーション(Calgon Carbon Corporation))を充填率82wt%で粒子充填し、分離する試料を70kPa以外は実施例1のように、21、38および93℃でカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間はそれぞれ0.2、0.4および0.6秒となった。合格分離物品を得るために更に加圧および融着を行う必要があるだろう。

#### 実施例15

微小繊維シート状物品を(オハイオ州クリーブランド(Cleveland)の)B. F. グッドリッチ・コーポレーション(Goodrich Corporation)58216™型ポリウレタン樹脂(実施例1に開示したものと同様の繊維直径および重量を有する)から実施例1のように製造し、多孔性スクリーン収集装置に集積させた。充填した粒子は実施例1記載のF. R. グレース・カンパニー(Grace Company)のシリカであった。その粒子充填微小繊維物品は充填率78wt%とした。この粒子充填微小繊維物品を21、38および93℃の温度および220kPaで加熱カレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は5秒となった。

**実施例16**

ブローラ小粒繊維シート状物品を実施例15のように製造し、40μmのアルミナ（フランスのローマ・ポレンク（Rhône-Poulenc））を充填率80wt%で粒子充填し、実施例15のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は4秒となった。

**実施例17**

ウェブが（ニュージャージー州モリスタウン（Morristown）の）アライド・ケミカル・コーポレーション（Allied Chemical Corporation）CFX™ 混濁性ナイロン樹脂（実施例1）に開示したものと同様の繊維直径および立立を有する）であること以外は実施例1記載のように微小繊維シート状物品を製造し、多孔性スクリーン収集装置に装填させた。充填した粒子は実施例1記載のJ. R. グレース・カンパニー（Grace Company）のシリカである。その粒子充填微小繊維ウェブ物品は充填率43wt%とした。続いて、この粒子充填微小繊維ウェブを21、38および93℃の温度および550kPaで加熱カレンダー加工した。その物品は本発明において有用であった。

**実施例18**

この実施例は、粒子充填陽イオン交換樹脂の水溶液から陽イオン材料を除去する能力を説明する。

ブローラ小粒繊維シート状物品を実施例1のように製造し、ローム（Rohe）およびハース（Haas）（ペンシルバニア州フィラデルフィア（Philadelphia））の弱酸性陽イオン交換樹脂グレード（Grade）II（平均粒子径83μm）を充填率86wt%で粒子充填し、次いで、実施例1のようにして、温度21℃および圧力276kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は2秒となった。

その物品の水溶液から陽イオン材料を除去する能力を試験するため、その物品から25mmディスクを切り出し、毎秒25mm通過ディスクホルダーに装填した。その物品の有効面積は、その溶液が通過して流れる直径15mmの円であり、それは1.77cm<sup>2</sup>に相当する。

酢酸の希薄溶液でpH7に調整したn-ブチルアミン水溶液5mlを、流量1〜2ml/minでそのディスクを通過してゆっくりと通過した。それから得られた溶液を塩酸水

この実施例は、強力陽イオン交換物品の、溶液から陽イオン材料を除去する能力を説明する。

ローム（Rohe）およびハース（Haas）の強酸性陽イオン交換樹脂グレード（Grade）III（平均粒子径85μm）を充填率89wt%で粒子充填した以外は、ブローラ小粒繊維物品を実施例1のように製造し、次いで、実施例1のようにして温度21℃および圧力276kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は4秒となった。

記憶した以外は、化学的試験の全般の詳細は実施例18および19と同様である。

この材料のディスクはアンモニウムイオンの74%を除去およびn-ブチルアミンイオンの100%を除去した。

**実施例21**

この実施例は、陽イオン交換樹脂含有物品の、溶液から陽イオン材料を除去する有用性を説明する。

ブローラ小粒繊維物品を実施例1のように製造し、（ローム（Rohe）およびハース（Haas）の）塩素の形の強塩性陽イオン交換樹脂Lot # ECP-768™（平均粒子径200μm以下）を充填率85wt%で粒子充填し、次いで、実施例1のようにして温度21℃および圧力276kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は3秒となった。記憶した以外は、化学的試験の全般の詳細は実施例18、19および20と同様である。

メタノールでの予処理後、そのディスクを約50mlの0.1M炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、塩化物対イオンを炭酸水素塩対イオンと置換した。この時点で、5mlの0.05M硝酸水溶液（0.18meq）をそのディスクに通過させた。水酸化カリウム水溶液を用いてそのディスクを通過させた溶液を滴定することによって、そのディスクには67%のニトレートが残存することが判明した。同一方法で行った再試験により72%の回収率が得られた。

**実施例22**

この実施例は、カレンダー加工の代わりに機械的プレスを行うことによって同様の複合物品の製造および性能を説明する。

2gのポリプロピレン・ブローラ小粒繊維の微小束を混合することによって試料A

溶液で固定し、元のアミン溶液と比較し、ディスクにいくらかのブチルアミンが残存しているかどうか調べた。そのデータにより、元の5ml中の0.27meqに比較して、0.08meqのブチルアミンがそのディスクに残存していることがわかった。これは約30%の除去に相当する。

それから同一物品の別の試料を、水酸化アンモニウムの水性原液を使用して評価し、ディスクにより除去したアンモニウム陽イオン量を決定した。この場合、原液5mlを塩酸水溶液で固定し、アンモニウムイオンが0.43meqであることが判明した。そのディスクを通過させた原液の別の5mlでは0.13meq残余し、これはそのディスクによって原液から70%のアンモニウムイオンを除去したことになる。この実施例の物品および実施例1の30と同一の試料から成る物品のスタックを、水溶液から陽イオンおよび中性材料の両方を除去することに使用することができた。

**実施例19**

この実施例は、陽イオン交換樹脂添加物品の水溶液から陽イオン材料を除去する能力を説明する。この陽イオン交換樹脂は実施例1の材料とは異なる。

ローム（Rohe）およびハース（Haas）の弱酸性陽イオン交換樹脂グレード（Grade）II（平均粒子径75μm）を充填率87wt%で粒子充填した以外は、ブローラ小粒繊維物品を実施例1のように製造し、次いで、実施例1のようにして温度21℃および圧力276kPaでカレンダー加工した。記憶した以外は、化学的試験の全般の詳細は実施例18と同様である。その物品のガーレイ時間は2秒となった。

その物品の、水溶液からアンモニウムイオン材料を除去する能力を試験するため、0.1Mの塩酸水溶液50mlにそのディスクを通過させ、続いて水50mlを通過させ、カリウム対イオンを水素対イオンと置換した。そのディスクには5mlの溶液から最初に残した0.43meqは残余で、0.39meqのアンモニウムイオンが残余し、アンモニウムイオンの91%が除去できた計算となる。

前記のように塩酸によって水素の形に変換した後、水溶液からのn-ブチルアミンの除去についてその同一の物品を試験した。その結果として、この物品は水溶液から36%のアミンを除去したことになる。

**実施例20**

を製造した。それは米国特許第4,933,229号、実施例1記載の方法を用いて製造し、（この記載をここに挿入する）即ち直径8mmのC<sub>60</sub>シリカ粉5gと共にワーリング（Waring）ブレンダーを用いて5秒間混合した。得られた混合物を、直径5.1cm（2 in）、厚さ0.13cm（0.050 in）の円形ビレットに入れ、137,900kPa（20,000psi）でプレスした。

試料Bはプレス圧力が10,000psiであること以外は試料Aと同様とした。

そのディスクをEapore™抽出ディスク（Extraction Disks）（ハーゲン（Ragen）の）アナリティカ・ケミカ・アクタ（Analytica Chimica Acta）238（1990）157-164（参照）とはほとんど同様の方法で使用した。即ち、そのディスクを重量47mg実験1111 ipore™透過装置に置き、数mlメタノールで予処理後、数mlの水で洗浄し、メタノールを加えてからディスク表面が乾燥しないように注意しながら、0.5%メタノールを含む試験グレードの水1リットルおよび100μg/リットルのディスパーズ・レッド（Disperse Red）1（アルドリッチ・ケミカル（Aldrich Chemical）社）を減圧下でそのディスクを通過させた。

このディスクの評価は、前記のように赤色染料を使用して行うことができた。1リットルの染料添加した水を通過した後、その染料を2箇の5mlメタノールを用いて、ディスクから溶離した。溶離剤を組み合わせ、分光光度計を用いた色の強度を480nmで読み取った。この強度は容積測定によってディスクからの100%回収により得られる強度に調整した染料溶液の強度と比較した。そのデータは以下の表3に示した。

表3

ディスク試料	流れ時間/1	染料回収率(%)
A	7分14秒	95
B	8分52秒	95

試料AおよびBは、一般に同様の流れ時間で染料の100%回収が可能なEapore™抽出ディスク（Extraction Disks）と同様の性能を示す。

更にそのディスク試料AおよびBの回収性を試験するために、4種のフタレー



トの溶液を1リットルの水に添加し、(そして高性能液体クロマトグラフィーのような最終分析測定を除いて) 前て詳述したものと同様の方法で再度操作を行った。その結果は以下の第4表に列挙した。

第4表

フタレート回収率:					
ディスク	ジメチル	ジエチル	ジブチル	シオクチル	時間/リットル
A	21	69	88	8	8分04秒
B	36	85	88	4	8分00秒

この系統のフタレートにより、実施例1の赤色染料と比較すると、より要求される収口性の試験を行うことができる。なぜならそのフタレートは赤色染料ほど融水性ではないからである。シオクチルフタレートが低回収率を示すのは、その物品によるフタレートのバルク(bulk)収口性、および短い溶解段階の間の相対的に非効率的な脱離によるものであると思われる。ジメチルフタレートが低回収率を示すのは意外なことではなく、その化合物が相対的に水への溶解度が大きいからである。これらフタレートを1リットルの水から除去するディスクの性能を確証するため、これら試験を非常によく似た回収率となるまで繰返し行った。

## 実施例23~27

その中に平均直径約150 $\mu$ mのシリカ粒子を封入した、平均直径約18 $\mu$ mのポリプロピレン繊維をこの実施例で使用した。

その粒子を非常に軽微8 g/m<sup>2</sup>のRFX<sup>®</sup>不織ポリプロピレンウェブ(ジョージア州ハズルハースト(Hazlehurst)のアモコ(Amoco)社により製造)中に散在させ、そしてウェブを復原し、シリカ粒子をウェブの隙間に保持した状態にした。

過剰粒子をそれぞれの層から除去し、得られた粒子充填ウェブのいくつかの層を包封した。以下の第5表に記載した加熱温度および圧力および時間で、その層をプレスし、複合物品を得た。

本発明にも有用であるエアレードウェブまたはカードド(carded)ウェブを使用して、同様の不織複合材料を作ることができる。

本発明の範囲や前記を逸脱することなく、本発明の様々な修飾や変更を行うことができることは当業者には明らかであり、本発明は実施例の目的のため開示したものに制限されるものではない。

第5表

## シリカ粒子充填ポリプロピレン材料

実施例	層数	粒子充填率(wt%)	プレス回数	プレス温度*	プレス毎の時間(秒)	ガーレイ数(秒/50cc)	厚さ(mm)
23	10	32	4	150℃	4	0.3	0.48
24	20	19	8	150℃	4	1.1	0.79
25	20	22	24	150℃	4		
			1	175℃	5	97	0.74
26(比較)	10	0	2	175℃	2	1.6	0.38
27(比較)	20	0	2	175℃	1.5	19	0.79

a) 8 g/m<sup>2</sup>、平均直径約18 $\mu$ mの遠心力で延伸した不織ポリプロピレン繊維(ジョージア州ハズルハースト(Hazlehurst)のアモコ(Amoco)社から市販) Amoco RFX、その中に粒子b)を含む。

b) 63160 ミズーリ州セントルイス(St. Louis)のマリンクロッド(Mallinckrodt)のシリカ、100メッシュ(平均サイズ約150 $\mu$ m)

d) 02601 マサチューセッツ州ハイアannis(Hyannis)のパッケージング・インダストリーズ・グループ(Packaging Industries Group)のセンチネル・プレス・モデル(Sentinel Press Model) 808

## 不織複合材料の評価

実施例23、24および25の複合材ウェブ(シリカ充填ポリプロピレン不織ウェブ)をTLC用ストリップ(strip)に切断し、分離媒体として評価した。重相の試験用染料試料(デラウェア州ニューアークのアナルテック(ANALTECH)、カタログ#30-03)は、Sudan II、Solvent Green 3、Sudan Orange G、Sudan Red 7BおよびSudan Blue IIを含み、溶媒溶媒としてトルエンを使用した。

トルエンの最上速度は大きく(50mm/10min)、隙間の孔孔を通過する相対的に大きな流れを示した。溶媒の前面と共に移動する試験用プローブ染料のいくつかは分離を起こし、他は試料の位置決め点(初期点)付近に滞留していた。これは、シリカが不織物品内に捕捉されても、その収口性を失わなかったことを示している。

## 手続補正書

平成 6 年 7 月 2 日

特許庁長官様

1. 訂正の請求

PCT/US92/07659  
平成05年特許口字506909号

2. 発明の名称

分口および包封用の粒子充填不織繊維状物品

3. 補正をする者

訂正者の関係 特許出口人

名称 ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャリング・カンパニー

4. 代理人

住所 〒540  
大阪府大阪市中央区見1丁目3番7号 IMPビル  
支店(06)949-1281  
FAX (06)949-0381

氏名 井口士 (6214) 印山 印

5. 補正命令の日付

自発(出願訂正請求と同時に)

6. 補正の対価

請求の範囲

7. 補正の内訳

明細書の通り



## 請求の範囲

1. a) 不融熱可塑性繊維状ポリマーウェブ、および

b) 該ウェブ内に保持された収着性粒子

から成る粒子充填、多孔性、繊維状、少なくとも圧縮または融着した物品であって、該粒子充填繊維状物品がカレンダー加工、加熱および加圧の少なくとも1つにより圧縮または融着し、制御された多孔度および少なくとも2秒のガーレイ数を有する該物品を提供し、かつ分離技術に有用であることを特徴とする物品。

2. 該不融熱可塑性ウェブがポリアミド、ポリオレフィン（好ましくはポリプロピレン）、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリハロゲン化ビニルから成る群から選択される請求項1記載の物品。

3. 該収着性粒子が有機化合物またはポリマー、（好ましくはシリカ、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される）無機酸化物、カーボン、イオン交換またはキレート粒子から成る群から選択されるか、または該収着性粒子がキラル官能基または親和性官能基を有し、かつ不溶性かつ、非腐蝕性の収着または結合被膜で被覆した支持粒子であって、該収着被膜がポリブタジエンであり、または、該共有結合した被膜がシアノ、シクロヘキシル、オクチルおよびオクタデシル基から成る群から選択される請求項1または2記載の物品。

4. 該物品が、要すれば2つまたはそれ以上のディスクのスタックであり、該ディスクの少なくとも1つが請求項1〜3記載の物品であるクロマトグラフィー媒体または固体相抽出媒体である、請求項1〜3記載の物品。

5. 以下のa)〜d)の段階から成る請求項1〜4記載の物品を製造するプロセス:

a) ブロー微小繊維ポリマーウェブを与える段階;

b) ウェブの総重量に対して0〜95wt%の収着性粒子をウェブに導入する段階;

c) 粒子充填ウェブの少なくとも一部分を圧縮または融着（温度20〜220℃、圧力0〜620kPaで）の少なくとも一方を行って圧縮または融着した粒子充填物品を得る段階; および

d) 少なくとも2秒のガーレイ数を有する複合物品を得るために該物品を冷却する段階で、要すれば該物品が物品のスタックから成り、その内の少なくとも1

つは請求項1〜4記載の物品である。

6. 以下の段階から成る液体から分析試料を分離する方法:

少なくとも1つの分析試料を含む液体を、少なくとも1つの請求項1〜4記載の物品に通過させる段階; および

得られる溶媒液、流出液および分析試料を含有する抽出媒体の内の少なくとも1つから該分析試料を回収する段階。

## 国際調査報告

International Application No.

PCT/US 92/07659

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Inventor's International Patent Classification (IPC) as to technical characterisation and IPC Int. Cl. 5 B01J20/28		
2. PRIORS OF THE INVENTION		
Classification Scheme: <input type="checkbox"/> International Symbol: <input type="checkbox"/> International Symbol: <input type="checkbox"/>		
Int. Cl. 5	B01J	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Document	Relevance to Claim No.
Y	US, A, 4 810 381 (HAGEN) 7 March 1989 cited in the application see column 16 - column 18, line 12	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 165 (C-496) 6 JP, A, 62 277 433 (ASAHI GLASS) 18 May 1988 see abstract	3-9, 11, 12
Y	US, A, 4 512 897 (CROWDER III) 23 April 1989 see column 7, line 22 - column 11, line 46	1
A		3-9, 11, 12
4. CITATION		
Date of the Latest Communication of the International Search Report: 08 DECEMBER 1992		
Date of the Latest Communication of the International Search Report: 23. 12. 92		
Signature of the International Search Officer: VERO, ING J.P.		

International Application No. PCT/US 92/07659

5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE ABOVE SHEET)		
Category	Document	Relevance to Claim No.
A	DE, A, 2 721 611 (HONSHU SEISHI) 24 November 1977 see page 1 - page 2; claims 1-9	1, 2, 4, 10
A	EP, A, 0 159 696 (PALL CORP.) 30 October 1989 see page 11, line 10 - page 15, line 27	10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 172 (C-497) 6 JP, A, 62 280 231 (ASAHI GLASS) 21 May 1988 see abstract	1

## 国際調査報告

US 9207659  
SA 64570

This report lists the patent family members extending to the patent documents that in the above-referenced international search report. The numbers are as indicated in the European Patent Office (EPO) file. The European Patent Office is to be held liable for these publications which are merely given for the purpose of information. 08/12/92

Patent document number in search report	Publication date	Patent family members (1)	Publication date
US-A-4810381	07-03-89	DE-A- 3873899 EP-A- 0223055 JP-A- 1209362 US-A- 4906378 US-A- 4971736	24-08-92 09-07-89 23-08-89 06-03-90 20-11-90
US-A-4512897	23-04-85	US-A- 4384957 AU-B- 543079 AU-A- 7534481 CA-A- 1161767 EP-A- 0047617 WO-A- 8200774	24-05-83 28-03-85 31-03-82 07-02-84 17-03-82 10-03-82
DE-A-2721511	24-11-77	JP-C- 1353355 JP-A- 53004789 JP-B- 59013244 US-A- 4160059	11-12-86 17-03-78 28-03-84 03-07-79
EP-A-0159696	30-10-85	CA-A- 1237116 GB-A- 2158057 JP-A- 60238145 US-A- 4464683	24-05-88 06-11-85 27-11-85 12-05-87

For more details about this entry, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, K R, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE

- (72)発明者 ハーゲン、ドナルド・エフ  
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ  
州、セント・ポール、ポスト・オフィス・  
ボックス33427番 (番地の表示なし)
- (72)発明者 ハンセン、ポール・イー  
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ  
州、セント・ポール、ポスト・オフィス・  
ボックス33427番 (番地の表示なし)
- (72)発明者 パウマン、ニコラス・アール  
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ  
州、セント・ポール、ポスト・オフィス・  
ボックス33427番 (番地の表示なし)